

Die thermische Dissoziation
des Natriumthiosulfats unterhalb 300° C.
Zersetzungsdruck und mittleres
Molekulargewicht des
entstehenden Schwefeldampfes.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von
Hartwig Stahl
aus Altmorschen

Gießen 1972

Die thermische Dissoziation
des Natriumthiosulfats unterhalb 300° C.
Zersetzungsdruck und mittleres
Molekulargewicht des
entstehenden Schwefeldampfes.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus Liebig-Universität Gießen
(Fachbereich Chemie)

vorgelegt von
Hartwig Stahl
aus Altmorschen

Gießen 1972

D 26



Dekan: Prof. Dr. Hoppe

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Kurt Neumann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner Dittmar

Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1972

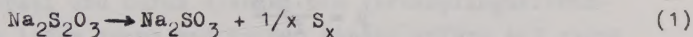
Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	Seite	4
II	Meßmethode und Versuchsanordnung	"	6
III	Analytischer Teil und Messungen		
	A. Darstellung der Substanz und Aufnahme der Dampfdruck-Zeitkurven	"	18
	B. Die Zersetzungsdampfdruck - Temperatur - Kurven	"	25
	C. Untersuchungen des Rückstandes und der verdampften Substanz	"	33
IV	Diskussion und Aufstellung der Gleichgewichtsdampfdruckkurve	"	38
V	Zusammenfassung	"	48
VI	Literaturverzeichnis	"	49

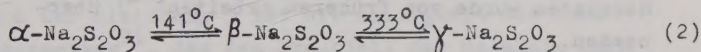
I. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen von Neumann und seinen Mitarbeitern¹⁻³⁾ über wasserfreies, radioaktiv-markiertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stellte sich heraus, daß nur einige physikalische Daten dieses in der Technik und Analytik verbreiteten Salzes bekannt sind.

Die Arbeitsgruppe untersuchte das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen um 300°C . Zu fragen ist, ob die Zersetzungsreaktion



schon unterhalb dieser Temperatur merkbar eintritt und wie die Zersetzungsdampfdruckkurve verläuft. Neumann und Seibert³⁾ fanden, daß das wasserfreie Salz in drei Modifikationen vorkommt:



Dichte:

$$\rho_\alpha = 2,373$$

$$\rho_\beta = 2,307$$

$$\rho_\gamma = 2,247$$

Unsere Untersuchungen beschränken sich auf den Existenzbereich des $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Als experimentelle Untersuchungsmethode zur Abolutmessung kleiner Dampfdrucke zwischen 10^{-5} bis 10^{-2} Torr bietet sich die Torsions-Effusions-Methode nach K. Neumann und E. Völker⁴⁾ an.

Die Substanz verdampft aus zwei Löchern eines hantelförmigen Gefäßes, die wie beim Segnerschen Wasserrad angeordnet sind. Das Gefäß hängt an einem Torsionsfaden. Durch den Rückstoß der ausströmenden Moleküle wird dem Gefäß ein Drehimpuls

erteilt, der dem auftretenden Drehwinkel proportional ist.

Die Substanz verdampft nicht rückstandslos. Daher ist eine Abhängigkeit des Zersetzungsdampfdruckes von ihrer Kristallgröße zu erwarten. An der Oberfläche der Natriumthiosulfatkristalle reichert sich bei der Zersetzung Natriumsulfit an. Dadurch wird der Austritt des Schwefels aus dem Innern des Kristalls gehindert. Die Schwefelatome müssen vor ihrer Verdampfung durch die Natriumsulfitschicht der Kristalle diffundieren. Der Dampfdruck ergibt sich aus der Beziehung

$$p = \frac{2 \cdot D \cdot \beta}{f_G} \quad (3)$$

D ist die Direktionskraft des Torsionsfadens, β der Drehwinkel und f_G der Gefäßfaktor, der aus den geometrischen Abmessungen des Gefäßes berechnet wird. Dieses Meßprinzip und das bewegliche Meßsystem wurde von früheren Arbeiten⁵⁻⁶⁾ übernommen.

II. Meßmethode und Versuchsanordnung

Die Verdampfungsgefäße werden aus Viktor Meyer-Röhrchen geblasen. Sie bestehen aus der Glassorte G 20 oder Weichglas. Die Gefäße sind annähernd symmetrisch. Die Schnittlinie zweier senkrecht aufeinander stehender Symmetrieebenen bildet die durch den Einfülltubus verlaufende Drehachse der Gefäße. Durch diesen Schliffstutzen kann die Substanz eingefüllt werden. In dem Schliffstöpsel sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, die als Haken und als Bügel zur Sicherung des Zusammenhalts von Stöpsel und Gefäß dienen. Die Verdampfungsöffnungen links vorne und rechts hinten werden mit einem Aluminiumstift und feuchtem Wienerkalk in die seitlichen Kölbchen der Gefäße hineingeschmirgelt. Der Stift ist auf die gewünschte Lochgröße abgedreht (Abbildung Seite 7).

Voraussetzung für die Bestimmung des Druckes p nach der Gleichung 3 ist die Gültigkeit des Kosinusetzes⁷⁾, das den Bruchteil der Moleküle dn/n mit den Geschwindigkeitsrichtungen innerhalb eines Raumwinkels $d\omega$ verknüpft.

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{\pi} \cdot \cos\gamma \cdot d\omega \quad (4)$$

γ ist der Winkel zwischen der Normalen des Flächenelementes und dem Raumwinkel $d\omega$.

Die Moleküle müssen sich gleichmäßig über den Radianten ohne Strahlbildung verteilen. Diese Bedingung ist nach H. Meyer⁸⁾ bei kleinen Drucken im Geltungsbereich der idealen Gasgesetze erfüllt, wenn der Öffnungsdurchmesser größer als die Wandstärke der Kölbchen ist.

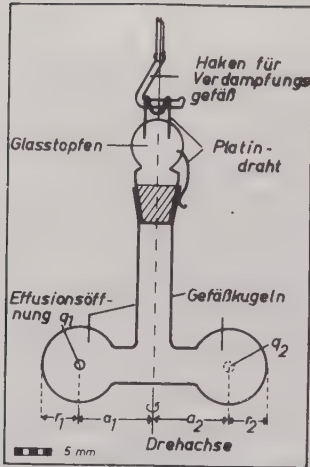


Fig. 1 Verdampfungsgefäß

Abb. 1
Verdampfungsgefäß
schematisch

Abb. 2
Verdampfungsgefäß, Foto
1,7 fache Vergrößerung



Die kleinsten Lochquerschnitte wurden deshalb in 0,1 mm starkes Platinblech gebohrt und die Bleche auf die größeren Löcher im Glas des Gefäßes aufgeschmolzen.

Der Gefäßfaktor aus Gleichung (3) konnte auf 0,3% genau nach der Formel⁴⁾

$$f_G = q_1 \cdot \cos \varphi_1 \cdot \cos \psi_1 \cdot (a_1 - r_1 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \cos \psi_1) \quad (5) \\ + q_2 \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \psi_2 \cdot (a_2 - r_2 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \psi_2)$$

bestimmt werden.

q_1 und q_2 sind die Öffnungsquerschnitte. Die meist nicht genau kreisförmigen Löcher wurden zusammen mit einem Objektmikrometer unter dem Mikroskop photographiert. Die vergrößerten Querschnitte auf den Abzügen wurden unter Millimeterpapier ausgezählt. Mit Hilfe eines Wasserstrahls, der aus den Öffnungen gepreßt wurde, konnten die bei der Herstellung in horizontaler und vertikaler Richtung auftretenden Winkelabweichungen $\varphi_{1(2)}$ und $\psi_{1(2)}$ der Öffnungen von der idealen Lage auf den seitlichen Kugeln bestimmt werden. Die Winkel liegen zwischen 0 und 7°.

Die Radien r_1 und r_2 der seitlichen Kugeln und die parallel zur horizontalen Längsachse gemessene Abstände a_1 und a_2 der Lochmittelpunkte von der Drehachse wurden an einem vergrößerten Abzug einer Photographie der Gesamtansicht des Gefäßes abgemessen.

In Tabelle 1 sind die Gefäßfaktoren der 8 verwendeten Gefäße aufgeführt (Seite 9).

Tabelle 1 Gefäßfaktoren

Gefäß Nummer	Öffnung q_1 (mm) ²	Öffnung q_2 (mm) ²	Gefäßfaktor f_G (cm) ³
1	0,846	0,444	11,92 · 10 ⁻³
3	0,198	0,146	3,42 · "
4	1,501	1,727	28,23 · "
5	2,233	2,159	32,41 · "
6	1,155	1,044	20,41 · "
9	0,448	0,467	8,32 · "
11	2,639	2,570	45,98 · "
12	0,126	0,130	2,18 · "

Der Verdampfungsraum besteht aus einem Glasbehälter, der sich nach oben und unten zu einem Glasrohr verjüngt und in zwei Schliffen endet. Das Verdampfungsgefäß wurde durch einen Wormschliff NS 45 von unten in den Verdampfungsraum eingebracht. Abbildung 3 zeigt die Versuchsanordnung. Der obere (NS 16) Schliff trägt den drehbaren Torsionskopf. Er hat innen einen Glashaken (z), an dem ein Kupferblechhaken mit angelötetem Kupferstab (y) hängt.

Über den Stab ist eine Messingrohrmuffe (x) geschoben und mit einer Stellschraube befestigt. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte die unterschiedlichen Längen der Torsionsfäden (w) ausgeglichen werden. Der Spiegel (u) und das Verdampfungsgefäß (p) hängen im Verdampfungsraum immer in gleicher Höhe, damit der Spiegel (u) durch ein in dem oberen Glasrohr eingeschmolzenen Planfenster auch unter Verwendung verschieden langer Torsionsfäden beobachtet werden kann. Am unteren Ende des Messingrohres (x) folgt mit einer Schraube festgeklemmt der Torsionsfaden (w). Er besteht aus 0,01 bis 0,015 mm starkem Wolframdraht, der an seinen Enden in Messinghülsen eingelötet ist.

Die Direktionskraft D der Torsionsfäden in

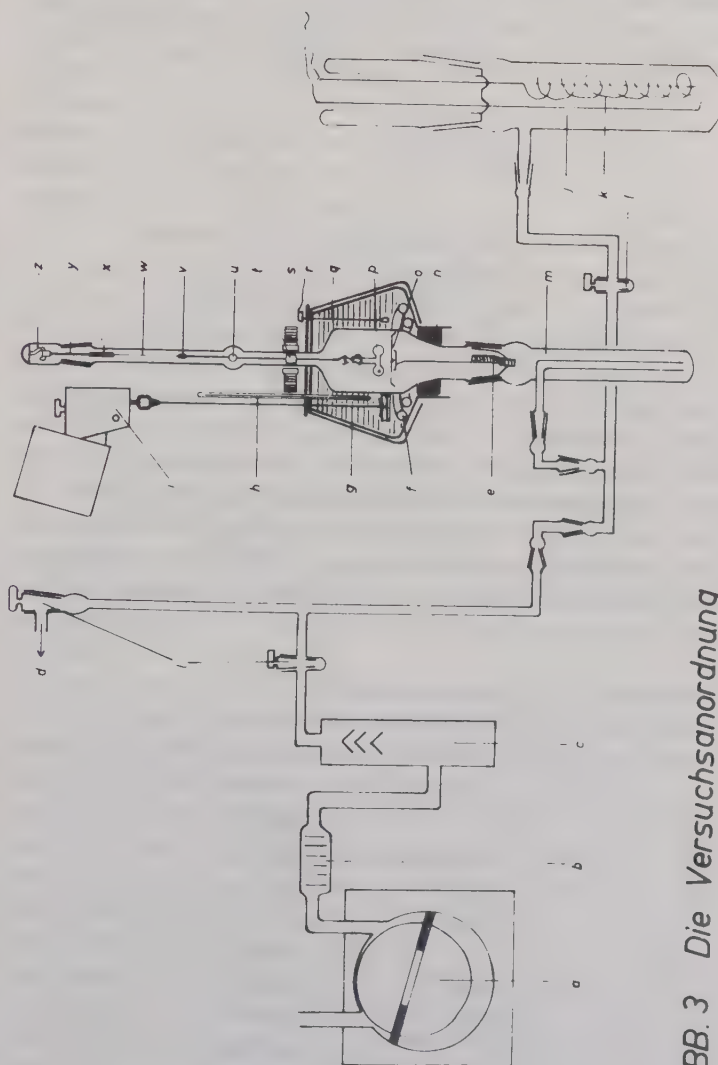


ABB. 3 Die Versuchsanordnung

Gleichung (3) wurde durch zwei Messungen der Schwingungsdauer des beweglichen Systems mit und ohne einer angehängten Aluminiumkreisscheibe bekanntem Trägheitsmoment I nach der Formel

$$D = 4\pi^2 \frac{I}{(T^2 - T_0^2)} \quad (6)$$

bestimmt.

T und T_0 ist die Schwingungsdauer des Systems mit und ohne Eichkörper.

In Tabelle 2 sind Länge und Direktionskraft der verwendeten Fäden angeführt. Die Schwingungsdauer wurde im Hochvakuum auf $\pm 0,10\%$ genau bestimmt. Dadurch ergibt sich für D ein Gesamtfehler von $0,4\%$.

Nach jeder Dampfdruckmessung muß das System auf die Ausgangsstellung zurückkehren. Nur Fäden, deren auf einer 1 m entfernten Skala mit Spiegel und Fernrohr gemessenen Schwankungen in der Nullpunktskonstanz kleiner als 5 mm waren, wurden von uns verwendet.

Tabelle 2 Torsionsfäden

=====		
Torsionsfaden	Länge	Direktionskraft
Nr.	(cm)	(dyn·cm·rad ⁻¹)
1	9	0,08055
2	9,5	0,015278
3	9,8	0,012604
4	8,5	0,00672
5	6	0,02046
6	7,8	0,01413
7	7,8	0,014167
8	9	0,016769
=====		

Die andere Messinghülse (v) des Torsionsfadens ist an einem Glasstab angeschraubt. Der Glasstab (1 mm Ø) trägt den von einer Platindrahtfeder gehaltenen Spiegel (u). Einen Meter vom Spiegel entfernt befindet sich die 1,5 m lange Skala mit Millimetereinteilung. Durch ein Fernrohr läßt sich die Stellungenänderung des Spiegels hinter dem Planfenster beobachten. Die Winkelabweichung β vom Nullpunkt der Skala ergibt sich aus der Beziehung

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{\text{Ausschlag auf der Skala}}{\text{Abstand Spiegel-Skala}} \quad (7)$$

Zwei Zentimeter unterhalb vom Spiegel ist an den Glasstab ein Platinzylinder (t) als Wirbelstrom-Dämpfungskörper festgeschmolzen.

Wenn die Schwingungsamplitude sich zu weit aufgeschaukelt hatte, konnte das System mit einem von außen herangeführten, hufeisenförmigen Elektromagneten (s) gedämpft werden. Der Magnet mußte während der Messung entfernt bleiben, weil auch bei ausgeschaltetem Strom der Restmagnetismus im weicheisenkern die Stellung des Spiegels beeinflusste.

Innerhalb des erweiterten Verdampfungsraums läuft der Glasstab in einem Haken aus. Hier ist das Verdampfungskölbchen (p) eingehängt. Der Verdampfungsraum wird von außen beheizt. Als Heiztopf dient ein umgestülpter 2 l Solidex Sulfierkolben, dessen Boden herausgesägt ist. Nach unten ist der Hals des Kolbens mit einem Siliconkautschukring (n) und einer dünnen wasserglasschicht abgedichtet.

Ein Nickel-Wolframdraht (Heizleistung 500 Watt) in den zwei tauchsiederähnlichen Windungen einer Spirale aus Quarzglas (f) befindet sich am Boden des Topfes und dient als Heizung. Als Badflüssigkeit wird Glycerin (Kp 290°C) benutzt.

Ein Ventilator saugt die aus den Öffnungen im Deckel entweichenden Dämpfe seitlich ab. Setzt man den Rührer (g) aus einer Edelstahlscheibe zusammen, die durch nach oben und unten herausragende Schaufelblätter in 6 Segmente geteilt ist, so wird bei laufendem Rührmotor (i) die Flüssigkeit nach allen Richtungen von der Scheibe weggewirbelt. Nach außen ist der Heiztopf mit Aluminiumfolie und einer 5 mm starken Asbestschicht isoliert. Der Deckel (r) besteht aus 5 mm starkem Asbest, das zwischen zwei vernieteten Aluminiumblechen liegt. Ein Digitalregler der Firma Fischer in Bonn hält über den PT-100-Widerstandsfühler (q) die Temperatur konstant. Sie wurde an dem unter entsprechenden Bedingungen geeichten Thermometer (h) mit einem Fernrohr kontrolliert. Mit dieser Anordnung konnten wir die Temperatur bei 280°C und unzersetztem Glycerin auf $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ im Heiztopf konstant halten. Die Goldblende (o) unterhalb des Kölbchens (p) im Verdampfungsraum soll die Wärmeabstrahlung nach unten in die Kühlfalle verringern. Die übrigbleibende Temperaturdifferenz ΔT_1 zwischen Heizbad und Innenraum steigt zwischen 240 und 280°C von $1,32$ auf $1,68^{\circ}\text{C}$. ΔT_1 wurde mit zwei geeichten Thermometern bestimmt, deren Quecksilberkugeln sich an der Stelle des Verdampfungsgefäßes im Hochvakuum bzw. im Glycerintopf befanden. Die Blende hat ein Schanier und läßt sich zusammenklappen. Sie besteht aus galvanisch vergoldetem Kupferblech und liegt auf einem nach oben rechtwinklig abgebogen zu einem Hufeisen geformten Ende eines Glasstabes. Den Stab halten vier in Winkelabständen von 90° angebrachte, kraftige Tombakfedern (e), die sich an die Innenwand des NS 45 Kerns anpressen. Durch Verschieben der Haltevorrichtung (e) für den Glasstab läßt sich

die Höhe der Blende optimal einstellen. Sie liegt höher als die Heizspirale (f) im Glycerintopf und befindet sich etwa 1 cm unter dem Verdampfungsgefäß (p). Die Kühlfalle (m) schließt sich an den Verdampfungsraum an.

In ihr wird während den Messungen der aus den Öffnungen des Verdampfungsgefäßes (p) austretende Dampf mit flüssigem Stickstoff wieder kondensiert. Neben der durch die Wärmeabstrahlung zur Kühlfalle und zum Torsionskopf hin zustandekommenden Temperaturdifferenz ΔT_1 besteht noch eine weitere durch die Verdampfung der Substanz bedingte Differenz ΔT_2 zwischen Verdampfungsgefäß und Heizbad. Wenn L die molare Verdampfungswärme der Substanz ist, beträgt der Wärmeverlust des Verdampfungsgefäßes

$$\Delta W = \dot{n} \cdot L \quad (8)$$

$\dot{n}$ ist die in der Sekunde verdampfende Substanzmenge in Mol.

Durch die Verdampfung des Schwefels wird die Temperaturdifferenz ΔT_2 zwischen dem Verdampfungsgefäß und dem Glycerin im Heiztopf hervorgerufen. Die Oberfläche des Verdampfungsgefäßes absorbiert vollständig die langwellige Wärmestrahlung und strahlt angenähert wie ein schwarzer Körper nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die Wärmemenge

$$W = C \cdot T^4 \quad (9a)$$

ab. Infolge der Temperaturerniedrigung durch Verdampfung wird die abgestrahlte Energie um den Bruchteil dW pro sec und cm^2 erniedrigt.

$$dW = 4 \cdot C \cdot T^3 \cdot dT \quad (9b)$$

Wenn O die wirksame Oberfläche des Verdampfungsgefäßes bedeutet, gilt für die Änderung der Strahlung

$$dW = 4 \cdot O \cdot C \cdot T^3 \cdot dT. \quad (10)$$

Für den stationären Zustand ist die verbrauchte Verdampfungswärme gleich der Verminderung der Wärmeabstrahlung:

$$\Delta W = n \cdot L = 4 \cdot O \cdot C \cdot T^3 \cdot \Delta T_s \quad (11)$$

Nach der Hertzschen Formel verdampfen aus einem Gefäß mit den Öffnungsquerschnitten q (cm^2) in der Sekunde

$$\dot{n} = p \cdot q \cdot (2 \cdot \pi \cdot R \cdot M \cdot T)^{-1/2} \quad (12)$$

Mol Substanz in das Hochvakuum.

$$\Delta T_2 = p \cdot q \cdot L \cdot O^{-1} \cdot C^{-1} \cdot T^{-3} \cdot (2 \cdot \pi \cdot R \cdot M \cdot T)^{-1/2} \quad (13)$$

Die molare Verdampfungswärme L wurde aus der Steigung $A = 8100$ der logarithmischen Dampfdruckkurve (Gleichung 23) über die Beziehung

$$L = 4,574 \cdot 10^{-3} \cdot A = 37,05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (14)$$

errechnet. Die wirksame Oberfläche ist nicht genau zu bestimmen und wird etwas kleiner angenommen als die Oberfläche des von der Substanz in den seitlichen Kugeln der Verdampfungsgefäße (p) ausgefüllten Volumens. Sie liegt zwischen $\pi \cdot r^2$ und $3 \cdot \pi \cdot r^2$ pro Kugel, wenn r der Kugelradius ist. Wir rechneten mit der Kreisfläche $\pi \cdot r^2 = 2,494 \text{ cm}^2$ = wirksame Oberfläche der Substanz, die nicht am

Glas anliegt, um eine obere Grenze für ΔT_2 abzuschätzen.

Die verdampfenden Schwefelmoleküle bestehen, wie wir noch zeigen, überwiegend aus S_2 und haben somit das mittlere Molekulargewicht $M = 64$.

C ist die Stefan-Boltzmannsche Konstante ($1,32 \cdot 10^{-12} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{grad}^{-4}$), R die allgemeine Gaskonstante in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$, p ist der Dampfdruck in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ und q die Summe der Öffnungsquerschnitte in cm^2 .

Einsetzen der Zahlenwerte in Gleichung (12) ergibt, wenn p in Torr ausgedrückt wird,

$$\Delta T_2 = 4,0853 \cdot 10^{13} \cdot p \cdot q \cdot T^{-7/2} \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (15)$$

Für die Verdampfungsgefäße mit den größten und kleinsten Öffnungsquerschnitten q errechnet sich ΔT_2 für die höchste und niedrigste Meßtemperatur zu

Gefäß	t_{max}	ΔT_2	t_{min}	ΔT_2
11	256 $^\circ\text{C}$	0,079(grad)	240 $^\circ\text{C}$	0,032(grad)
12	275 $^\circ\text{C}$	0,022(grad)	240 $^\circ\text{C}$	0,003(grad)

ΔT_2 liegt auch bei dem Gefäß mit der größten Öffnung sicher innerhalb der Meßungenauigkeit von 0,1 Grad und kann daher vernachlässigt werden.

Das notwendige Vakuum stellten die Öldrehchieberpumpe (a) und die dreistufige Hg-Diffusionspumpe (c) her, die über ein Jodkohlefilter (b) hintereinander geschaltet sind. Bei (d) ist zur Kontrolle des Vakuums ein $M^{\text{C}}_{\text{Leod}}$ -Manometer angeschlossen. Das $M^{\text{C}}_{\text{Leod}}$ ist für den Meßbereich 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgelegt und zeigte während der Messungen stets etwa 2 cm Klebevakuum an.

Für die freie Weglänge im Verdampfungsgefäß gilt

$$\lambda = \frac{R \cdot T}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot N_L \cdot r^2 \cdot p} \quad (16)$$

$N_L = 6 \cdot 10^{23}$ ist die Loschmidtzahl,
 $r = 2,9 \cdot 10^{-8}$ cm der effektive Molekülradius (für S_8),
 $R = 8,3 \cdot 10^7$ erg·mol⁻¹·grad⁻¹ die allgemeine
 Gaskonstante,
 $T = 543^\circ\text{K}$ die absolute Temperatur und
 $p = 3,0 \cdot 10^{-3}$ Torr der maximale Dampfdruck.

Besteht (im ungünstigen Fall) der Dampf nur aus den voluminösen S_8 -Molekeln, so errechnet sich für die freie Weglänge $\lambda = 1,3$ cm.
 Die von Speiser und Johnston⁹⁾ für die Gültigkeit des Kosinusetzes angegebene Bedingung, daß das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Durchmesser der Effusionsöffnung 10 betragen soll, ist also sehr gut erfüllt.

Ein völlig erschütterungsfreies Laufen der Apparatur kann erreicht werden, wenn nach dem Evakuieren die Pumpen (a) und (c) abgeschaltet wurden. Bei entsprechender Stellung der Hähne (1) wird das Hochvakuum dann mit einer Titan-Getterpumpe (j) aus Glas aufrechterhalten. Wir bauten sie aus einem 1 mm starkem Titandraht, der um einen 0,1 mm Ø starken wolframdraht gewickelt und zu einer Spirale (k) geformt war. Das Titan wird beim Glühen weich, so daß wir die Form des Drahtes auf diese Weise stabilisieren mußten.

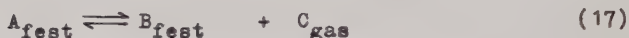
Alle zwei Stunden wird 5 Minuten lang Titan bei heller Rotglut verdampft. Die Glaseinschmelzungen der Leitungen werden dabei mit Äthanol gekühlt.

Die Apparatur war im Keller des physikalisch-chemischen Institutes mit Winkeleisen an einer Grundmauer befestigt. Die Erschütterungen der Quecksilberdiffusionspumpe waren dadurch so weitgehend gedämpft, daß bei den meisten Messungen auf den Einsatz der Titangetterpumpe verzichtet wurde.

III. Analytischer Teil und Messungen

A. Darstellung der Substanz und Aufnahme der Dampfdruck-Zeitkurven.

Für unsere Dampfdruckmessungen haben wir die Verdampfungsgefäße mit kristallwasserfreiem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beschickt. Bei einer Substanz, die sich nach der allgemeinen Gleichung



zersetzt, fanden Cremer und Nitsch¹⁰⁾, daß die Reproduzierbarkeit der Zersetzungsreaktion von den verschiedensten Parametern abhängt: die Vorgeschichte der Ausgangssubstanz, Korngröße, eingewogene Menge, Anordnung im Reaktionsraum, Versuchsführung, Gasdruck, Gaszusammensetzung im Reaktionsraum und der Temperaturbereich müssen beachtet werden.

Bei unserer verwendeten Versuchsanordnung wird das Zersetzungsgleichgewicht $\text{Dampf} \rightleftharpoons \text{Festkörper}$ durch die Effusion aus den Öffnungen der Verdampfungsgefäße ständig gestört, so daß bei einem Verdampfungskoeffizienten $\alpha \ll 1$ der Sättigungsdampfdruck im Kölbchen nicht erreicht wird. Der gemessene Dampfdruck erweist sich von der Oberfläche der Kristalle, d.h. von ihrer Korngröße, abhängig und wächst während der Zersetzung mit der Phasengrenzfläche an. Wir versuchten möglichst feinkristalline Proben zu verwenden. Dargestellt wurden drei Kristallproben von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die sich in ihrer Vorgeschichte und Kornfraktion unterschieden.

Probe I

Nach der Vorschrift von Neumann und Seibert³⁾ wurde aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (p.A.) der Firma Merck in Darmstadt wasserfreie Einkristalle hergestellt. 50 g des kristallwasserhaltigen Salzes haben wir in 200 ml (und) auf 85°C erhitztem Äthylenglycol (p.A. Merck) gelöst. Das Wasser verdampfte, und nach etwa 2 Stunden schieden sich die wasserfreien Einkristalle ab.

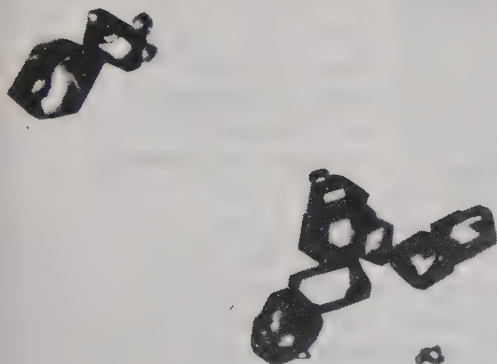


Abb. 4
Einkristalle aus
Äthylenglycol, (Foto)
100fache Vergrößerung

Sie hatten eine mittlere Kantenlänge von etwa 0,15 mm. Die Kristalle wurden in einer temperierbaren Fritte bei 40°C abgenutscht und wiederholt mit Methanol (p.A. Merck) gewaschen. Anschließend haben wir sie im Achatmörser auf 10 - 40 μm Korngröße zerkleinert. Abbildung 5 zeigt das uneinheitliche Korn. Es sind noch größere Kristallbrocken vorhanden.

Das Verdampfungsgefäß Nr. 3 wurde mit ca. 1 g (Normalfüllung) der Probe I beschickt und in die Apparatur gebracht. Bei konstanter Temperatur (270°C) haben wir die Änderung der Skalenteile

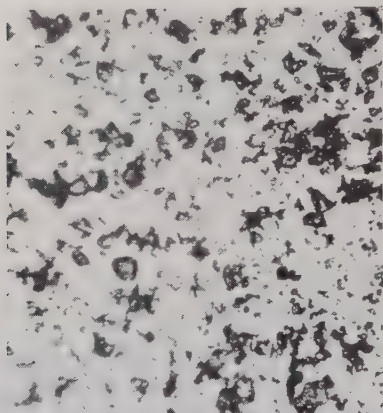


Abb. 5
Probe I, (Foto)
Immersionsflüssig-
keit: Methanol,
100fache Vergrößerung

im Spiegel während mehrerer Tage verfolgt. Die Kurve I in Abbildung 8 auf Seite 24 gibt die Änderung des Spiegelausschlages in Abhängigkeit von der Zeit (in Stunden) wieder. Die Skalenteile sind dem Dampfdruck proportional: $S_{kt} \sim p$. Wie der Kurvenverlauf zeigt, wird nach 14 Stunden Heizperiode ein konstanter Wert erreicht, und die Anstiegsphase des Dampfdruckes ist abgeschlossen. Der Anstieg zum Plateau verläuft nach einer Induktionsperiode linear. Die Steigung wächst mit der Zersetzungstemperatur. Erst nach Erreichen des Plateaus wurden die später beschriebenen Dampfdruckmessungen ausgeführt. Die Abfallphase des Dampfdruckes für $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \longrightarrow 0$ gibt der Kurvenzug IV. In diesem Fall wurden nur 25 mg Substanz der Probe I in das Verdampfungsgefäß Nr. 6. eingewogen.



Abb. 6
Probe II, (Foto)
Immersionsflüssig-
keit: Methanol,
100fache Vergrößerung

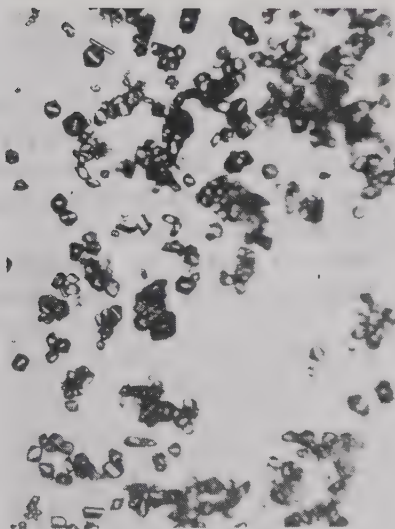


Abb. 7
Probe III, (Foto)
Immersionsflüssig-
keit: Methanol,
100fache Vergrößerung

Probe II

Einen Teil der in Äthylenglycol gewonnenen Kristalle haben wir in einer von Herrn Dr. Heylens, vom landwirtschaftlichen Fachbereich Gießen, entwickelt und der Fa. Retsch in Haan/Rhld. gebauten Pulvermühle mit Achatbesteck bei 2000 U/min in Portionen von je 2 g 10 min lang gemahlen. Die Korngröße des Mahlguts war ziemlich einheitlich 1 - 3 μm (Abbildung 6). Vergleiche die Kurve III in Abb. 8, 25 mg Einwaage, Gefäß Nr. 6, Temperatur 270°C.

Probe III

Wir ließen 20 ml einer gesättigten wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Lösung zu 100 ml Methanol fließen, es schied sich kristallwasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ab. Blieb der spontane Niederschlag aus, so konnte er durch Rühren mit einem Glastab herbeigeführt werden. Die kleinsten, nur 30 μm große Kristalle bildeten sich, als wir den Strahl der gesättigten Lösung aus einer feinen Glasdüse unter 16 Atü Druck aus 1 cm Höhe in eine magnetisch gerührte Methanollösung spritzten. Die Düse darf nicht in die Methanollösung eintauchen, da sie sonst sofort durch Keimbildung verstopft. Die Einkristalle wurden in einer Fritte von der Mutterlauge abgenutscht und mit Methanol gewaschen (Abbildung 7).

Kurve II in Abb. 8, Verdampfungsgefäß Nr. 6, Einwaage ca. 80 mg, Temperatur 270°C.

Aufbewahrt wurden alle drei Kristallfraktionen
im Exsikkator über Phosphorpentoxid.

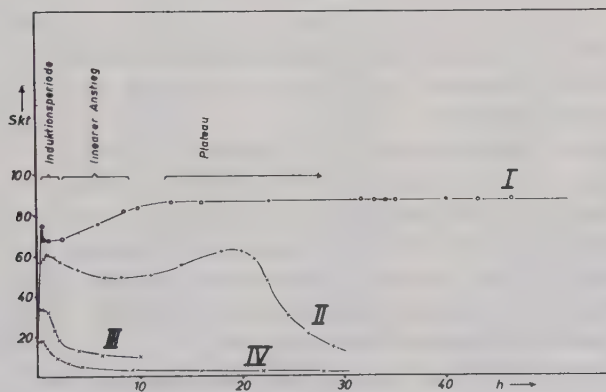


Abb. 8

B. Die Zersetzungsdampfdruck - Temperatur - Kurven.

In die Verdampfungsgefäße wurde für die Zersetzungsdruckmessungen stets ca. 1 g Substanz eingefüllt, die Gefäße an das bewegliche Meßsystem im Hochvakuumraum gehängt und die Apparatur ausgepumpt. Für die Gefäße mit gleichen Öffnungsquerschnitt ergaben sich bei Verwendung verschiedener Torsionsfäden reproduzierbare Meßwerte, wenn die Substanz zuvor für ca. 12 Stunden bei 278°C ausgeheizt worden war. Der Ausströmdruck hatte dann das Plateau erreicht und stieg nicht weiter an (s. Kurve I in Abb. 8 auf Seite 24). Für Gefäße mit unterschiedlich großen Öffnungsquerschnitten nimmt der gemessene Dampfdruck mit größer werdendem Querschnitt ab.

Nach dem Ausheizen wurde die Heizflüssigkeit abgesaugt und der Nullpunkt bestimmt. Die 6 Meßpunkte der einzelnen Dampfdruckkurven wurden bei steigender und fallender Temperatur aufgenommen. Nach 20 - 30 min hat sich Temperaturkonstanz eingestellt. Zum Abschluß der Messung wurde der Nullpunkt noch einmal kontrolliert.

Die Kölbchenfüllung konnte nach dem Belüften der Apparatur kein zweites Mal zur Aufnahme der Dampfdruckkurven verwandt werden, weil der Dampfdruck seinen vorherigen Wert nur bis zu einem Drittel erreicht und die Induktionsperiode über 30 Stunden dauert.

Die Meßreihen 1 - 12 der Tabelle 3 sind mit dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ der Probe I aufgenommen. Für die kleinen Temperaturintervalle (etwa 35 Grad) der Messungen besitzt die einfache Augustsche Gleichung

$$\log p = - A \cdot T^{-1} + B \quad (18)$$

Gültigkeit. Die Konstanten A und B wurden für jede Meßreihe nach der Methode der kleinsten quadrate berechnet und in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 3. Gemessene und berechnete Ausströmdrucke der Meßreihen mit Probe I (p in Torr)

$^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta p \cdot 100}{p_{\text{ber.}}}$
Messung Nr. 1			
245,37	0,172	0,169	+ 1,26
250,59	0,240	0,241	- 0,44
255,31	0,331	0,331	- 0,03
260,35	0,456	0,460	- 0,88
265,24	0,624	0,630	- 1,01
269,13	0,808	0,806	+ 0,25
272,10	0,980	0,970	+ 0,98
Messung Nr. 2			
245,32	0,165	0,163	+ 1,28
252,12	0,256	0,258	- 1,08
256,87	0,354	0,354	- 0,16
261,89	0,491	0,492	- 0,18
267,03	0,684	0,684	+ 0,01
270,68	0,861	0,861	- 0,02
273,80	1,048	1,045	+ 0,31
Messung Nr. 3			
255,73	0,442	0,443	- 0,22
263,95	0,712	0,773	- 0,12
268,15	1,024	1,020	+ 0,38
276,68	1,770	1,771	- 0,05
280,45	2,251	2,247	+ 0,16
283,38	2,693	2,699	- 0,20
Messung Nr. 4			
256,96	0,541	0,540	+ 0,15
263,23	0,821	0,820	+ 0,15
268,23	1,132	1,136	- 0,34
273,15	1,554	1,558	- 0,24
276,98	1,984	1,983	+ 0,04
279,78	2,370	2,361	+ 0,38
283,00	2,876	2,880	- 0,12

Tabelle 3 Fortsetzung

=====			
α_0	$p_{\text{gem}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber}} \cdot 10^3$	$\frac{4p \cdot 100}{p_{\text{ber}}}$

Messung Nr. 5			
252,26	0,341	0,341	- 0,14
257,12	0,485	0,477	+ 1,52
262,48	0,669	0,686	- 2,52
266,74	0,917	0,910	+ 0,75
271,93	1,283	1,277	+ 0,48
274,53	1,517	1,510	+ 0,46
277,75	1,844	1,853	- 0,50
Messung Nr. 6			
241,06	0,069	0,069	- 0,05
250,74	0,134	0,135	- 0,87
255,42	0,185	0,184	+ 0,70
259,54	0,243	0,241	+ 0,81
263,65	0,315	0,315	- 0,06
266,23	0,369	0,371	- 0,62
Messung Nr. 7			
236,78	0,043	0,043	+ 0,01
246,45	0,085	0,085	+ 0,37
251,96	0,123	0,124	- 0,82
256,96	0,173	0,173	+ 0,18
261,78	0,239	0,238	+ 0,72
264,75	0,287	0,288	- 0,46
Messung Nr. 8			
241,36	0,096	0,096	+ 0,28
251,54	0,191	0,193	- 1,01
256,17	0,263	0,262	+ 0,22
261,06	0,364	0,361	+ 0,97
265,73	0,486	0,487	- 0,14
268,85	0,592	0,594	- 0,32
=====			

Tabelle 3 Fortsetzung

=====			
$^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta p \cdot 100}{p_{\text{ber.}}}$
Messung Nr. 9			
262,24	0,595	0,597	- 0,17
266,61	0,786	0,789	- 0,37
270,60	1,023	1,015	+ 0,78
274,80	1,320	1,318	+ 0,15
278,27	1,623	1,631	- 0,48
280,04	1,817	1,816	+ 0,07
Messung Nr. 10			
250,88	0,277	0,282	- 1,89
258,84	0,486	0,480	+ 1,38
263,69	0,665	0,657	+ 1,13
269,03	0,922	0,924	- 0,20
273,08	1,188	1,191	- 0,23
276,60	1,474	1,480	- 0,42
Messung Nr. 11			
245,42	0,201	0,201	+ 0,23
251,43	0,298	0,300	- 0,66
256,34	0,414	0,413	+ 0,29
261,20	0,565	0,564	+ 0,24
266,23	0,774	0,773	+ 0,03
270,12	0,983	0,984	- 0,09
272,98	1,171	1,171	+ 0,04
276,05	1,410	1,410	+ 0,00
Messung Nr. 12			
260,15	0,590	0,591	- 0,16
266,20	0,877	0,876	+ 0,10
270,98	1,192	1,189	+ 0,25
274,13	1,446	1,450	- 0,25
276,98	1,733	1,731	+ 0,11
280,03	2,087	2,088	- 0,06
=====			

Die Konstanten der Augustschen Gleichungen für die Meßreihen der Probe II wurden entsprechend denen der Probe I nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bestimmt. Die Fehler innerhalb einer Meßreihe sind durch die Nullpunktverschiebung bei kleinen Ausschlägen größer als bei großen Ausschlägen. Um das zu berücksichtigen, wurden die einzelnen Meßpunkte entsprechend gewichtet.

Tabelle 4. Gemessene und berechnete Dampfdrucke der Meßreihen mit Probe II (p in Torr)

$^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta p \cdot 100}{p_{\text{ber.}}}$
Messung Nr. 1			
242,81	0,176	0,174	+ 1,3
252,60	0,331	0,335	- 1,4
257,45	0,460	0,461	- 0,11
262,78	0,646	0,648	- 0,33
266,45	0,817	0,817	$\pm$ 0,00
269,63	1,003	0,996	+ 0,69
Messung Nr. 2			
251,65	0,325	0,324	+ 0,36
258,39	0,500	0,507	- 1,31
266,23	0,848	0,843	+ 0,59
271,13	1,159	1,150	+ 0,79
276,15	1,573	1,571	+ 0,14
280,87	2,083	2,096	- 0,61
Messung Nr. 3			
249,96	0,310	0,314	- 1,05
259,50	0,613	0,599	+ 2,24
264,02	0,800	0,808	- 0,91
268,05	1,042	1,050	- 0,72
270,98	1,272	1,267	+ 0,38
274,10	1,544	1,545	- 0,04

Tabelle 4 Fortsetzung

$^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta p \cdot 100}{p_{\text{ber.}}}$
Messung Nr. 4			
235,36	0,067	0,067	+ 0,25
245,35	0,138	0,137	+ 0,38
250,98	0,199	0,202	- 1,79
254,95	0,266	0,265	+ 0,19
258,09	0,334	0,327	+ 2,04
261,14	0,397	0,401	- 1,01
Messung Nr. 5			
232,58	0,055	0,055	- 0,76
242,11	0,112	0,109	+ 2,02
246,55	0,148	0,149	- 0,88
250,93	0,199	0,201	- 0,68
254,17	0,250	0,250	- 0,02
257,01	0,302	0,302	+ 0,31
Messung Nr. 6			
235,58	0,095	0,094	+ 1,09
245,37	0,186	0,187	- 0,19
251,14	0,272	0,276	- 1,33
255,24	0,361	0,363	- 0,57
259,12	0,470	0,468	+ 0,47
262,73	0,595	0,591	+ 0,65
Messung Nr. 7			
229,14	0,074	0,072	+ 2,44
235,55	0,114	0,115	- 0,51
240,60	0,162	0,164	- 1,49
247,42	0,262	0,262	- 0,08
251,65	0,350	0,349	+ 0,36
257,16	0,499	0,502	- 0,62
262,10	0,692	0,692	- 0,07
265,94	0,872	0,885	- 1,46
267,54	0,977	0,979	- 0,13
270,33	1,190	1,166	+ 2,07

Tabelle 4 Fortsetzung

$^{\circ}\text{C}$	$p_{\text{gem.}} \cdot 10^3$	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$\frac{4 p \cdot 100}{p_{\text{ber.}}}$
Messung Nr. 8			
236,75	0,070	0,071	- 0,55
241,83	0,102	0,101	+ 0,58
246,49	0,141	0,140	+ 0,96
251,01	0,190	0,192	- 1,16
254,05	0,233	0,234	- 0,53
256,83	0,284	0,282	+ 0,70
Messung Nr. 9			
250,12	0,335	0,329	+ 1,83
260,69	0,670	0,674	- 0,54
266,45	0,965	0,985	- 1,99
270,14	1,250	1,251	+ 0,00
273,81	1,512	1,514	- 0,16
276,11	1,851	1,827	+ 1,31

Tabelle 5. Konstanten der Augustschen Gleichung
(p in Torr)

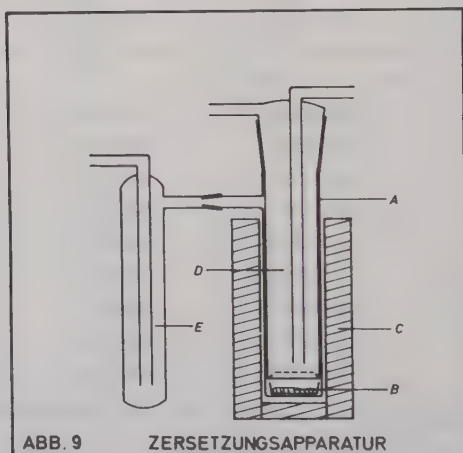
Messung	Gefäß	Temperatur- bereich	A	B
a) Zahlenwerte für die Probe I				
1	1	245-272 °C	8012,1	11,681
2	1	245-273	8042,5	11,723
3	3	255-283	8354,8	12,443
4	3	256-283	8234,0	12,265
5	3	252-277	8341,6	12,410
6	4	241-266	8031,0	11,460
7	5	236-264	8089,2	11,498
8	6	241-268	8029,6	11,588
9	9	262-280	8043,8	11,800
10	9	250-276	8058,0	11,828
11	9	245-276	7866,3	11,472
12	12	260-280	8134,0	12,024
b) Zahlenwerte für die Probe II				
1	1	243-269	7926,3	11,601
2	1	251-281	8073,8	11,894
3	3	250-274	8212,2	12,195
4	5	235-261	8170,0	11,894
5	5	233-257	8072,2	11,705
6	6	236-263	8008,2	11,715
7	9	230-270	8000,1	11,787
8	11	236-256	8077,1	11,688
9	12	251-276	8239,0	12,2604

C. Untersuchungen des Rückstandes und der verdampften Substanz

Die vorher farblosen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Kristallproben I - III zeigten nach ihrem Ausheizen und den Dampfdruckmessungen eine hellgraue Farbe. Die wässrige Lösung war bei der Probe II teilweise schwach rötlich gefärbt.

Um für analytische Untersuchungen über größere Mengen der Zersetzungsprodukte zu verfügen, haben wir die Kristalle in einer besonderen Apparatur unter Hochvakuumbedingungen zersetzt und den Dampf an einem Kühlfinger kondensiert.

Der Zersetzungsapparat ist in Abbildung 9 dargestellt.



Am Boden des Duran Glaszylinders (A) befindet sich das Schälchen (B) mit der Probe. Der Heizofen (C) umgibt den Reaktionsraum. Die Dämpfe werden an dem mit Leitungswasser gekühlten Finger (D) kondensiert.

Der Kühlfinger soll eine quantitative Kondensation ermöglichen. Er liegt eng (0,5 mm Zwischenraum) an der Innenwand des Zylinders, am oberen Ende dichtet der Kühlfinger über einen NS 45 Lang-Schliff den Vakuumraum ab, sein unteres Ende ist eingestülpt und befindet sich direkt über der Probe. In der Einbuchtung wird der größte Teil des Kondensats abgeschieden. Zwischen dem Zersetzungsapparat und den Hochvakuum-pumpen ist eine Kühlfalle (E) mit flüssigem Stickstoff eingebaut.

Bei drei verschiedenen Temperaturen zwischen etwa 270 und 320 °C wurden Ansätze von etwa 2 g in dieser Anordnung über 20 Stunden lang zersetzt. wegen der wärmeabstrahlung an den Kühlfinger ist die effektive Temperatur nur ziemlich roh abzuschätzen. Nach dem Verfahren von A. Kurtenacker¹¹⁾ wurde das Sulfit neben dem Thiosulfat im Rückstand bestimmt. Die Titration mußte sofort nach dem Ansetzen der Lösung ausgeführt werden, weil das Sulfit in wässriger Lösung trotz Glycerinzugabe wenig beständig ist. Das am Kühlfinger abgeschiedene Kondensat bildete einen Film, der mechanisch entfernt und mit Schwefelkohlenstoff (p.A.Merck) aufgenommen wurde. Er war nicht völlig löslich.

Tabelle 6

t(°C)	Rückstand			Kondensat	
	Gewichtsverlust (Gramm)	Gewichts% Thiosulfat	Gewichts% Sulfit	abgeschied. (Gramm)	Gew.% in CS ₂ unlösl.
ca 320	0,135	68,2	31,6	0,131	23,1
" 300	0,110	50,5	49,3	0,105	22,3
" 270	0,036	87,4	13,8	0,028	----

In Tabelle 6 sind die Gewichtsprozent des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Kondensatanteils in der letzten Spalte wiedergegeben.

Die Differenz zwischen Gewichtsverlust des Rückstandes und Auswaage des Kondensats kommt dadurch zustande, daß nicht der gesamte Dampf am Boden des Kühlfingers kondensierte. Der CS_2 -lösliche Bruchteil des Kondensats bestand aus α Schwefel (Kontrolle durch Bestimmung des Mischschmelzpunkts). Die unlösliche Haut schmolz beim Erhitzen unter dem Mikroskop zwischen 112 und 119°C. Es handelt sich um höhermolekularen Schwefel (wahrscheinlich μ Schwefel).

Andere Zersetzungsprodukte als Schwefel, Sulfit und Thiosulfat konnten nicht gefunden werden.

Aus den unterschiedlichen Schwefelmodifikationen im Kondensat ergab sich für uns die Frage, welches mittlere Molekulargewicht der Schwefeldampf über dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Bodenkörper bei unseren Dampfdruckmessungen besitzt. Das Molekulargewicht des Dampfes kann mit der selben Versuchsanordnung bestimmt werden wie der Dampfdruck. Man muß nur zusätzlich die Gewichtsmenge der verdampften Substanz ermitteln. Nach Neumann und Volmer¹²⁾ bestimmt man den Gewichtsverlust im Hochvakuum während des Versuches mit Hilfe einer eingebauten Waage. Wir entschieden uns, durch Differenzwägung des Verdampfungsgefäßes vor und nach dem Versuch die verdampfte Schwefelmenge zu bestimmen.

Ein Zusammenhang zwischen der in der Zeit z verdampften Gewichtsmenge G , dem Drehwinkel β und dem Molekulargewicht M ergibt sich, wenn in der Hertzschen Formel (12) auf Seite 15 $\dot{n} = G/M \cdot z$ gesetzt und der Dampfdruck p durch die Gleichung

chung (3) auf Seite 5 ausgedrückt wird:

$$M = \frac{2 \cdot \pi \cdot G^2 \cdot R \cdot T \cdot f_G^2}{D^2 \cdot (q_1 + q_2)^2 \cdot z^2 \cdot (2 \cdot \beta)^2} \quad (19)$$

Die Ergebnisse von fünf Messungen sind in der Tabelle 7 wiedergegeben:

Direktionskraft des Torsionsfadens Nr. 8:

$D = 0,016769 \text{ dyn} \cdot \text{cm} \cdot \text{rad}^{-1}$,

Gaskonstante $R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

Temperatur T in Grad Kelvin, Ausschlag $2 \cdot \beta$ in Zentimetern des Einheitsbogens.

$x = M/32$ ist die mittlere Atomzahl im Schwefelmolekül in der Dampfphase. Bei der Auswertung wurde über die Temperatur und den Ausschlag gemittelt.

Nr.	$T(^{\circ}\text{K})$	$z(\text{sec})$	2β	$G(\text{g})$	M (g/Mol)	x	Gefäß Nr.
1	531,15	$19,43 \cdot 10^4$	0,890	0,0494	63,2	2,0	5
2	536,14	$10,8 \cdot 10^4$	0,847	0,0241	59,6	1,9	6
3	536,14	$19,8 \cdot 10^4$	0,515	0,0267	59,1	1,8 ₅	6
4	536,14	$19,8 \cdot 10^4$	0,266	0,0140	60,6	1,9	6
5	536,14	$16,93 \cdot 10^4$	0,584	0,0255	57,2	1,8	6
Mittel: 60,0						1,9	

Die Füllung bei der 3., 4. und 5. Messung wurde nicht erneuert und zum zweiten, bei der 4. Messung zum dritten Mal benutzt. Die Abnahme des mittleren Ausschlages $2 \cdot \beta$ ist deutlich zu erkennen. Die experimentellen Schwankungen um den Mittelwert $M = 60$ betragen zwar nur ± 3 , doch sind die systematischen Fehler, besonders in G schwer

abzuschätzen, die sich im Endresultat noch verdoppeln. Vorsichtshalber möchten wir als Endergebnis $M = 60 \pm 20$ g/Mol entsprechend einer mittleren Molekülgröße von $S_{1,9} \pm 0,6$ angeben.

IV. Diskussion und Aufstellung der Gleichgewichtsdampfdruckkurve

Die Meßwerte der Tabellen 3 und 4 ergeben im $\log p - 1/T$ - Diagramm aufgetragen eine Schar von angenähert parallelen Geraden. In Abbildung 10 sind sie für die Probe II aufgezeichnet. Jede Gerade verbindet die mit einem bestimmten Gefäß erhaltenen Meßpunkte, und zwar gehört die unterste zu dem Gefäß mit den größten Effusionsöffnungen, die zweitoberste zu dem mit den kleinsten Löchern. (Die oberste Gerade gibt den noch zu besprechenden extrapolierten Verlauf des Gleichgewichtsdampfdrucks wieder.)

Außerdem liegen die gemessenen Ausströmdampfdrucke bei den selben Gefäßen bei der feinkörnigeren Probe II stets höher als bei der Probe I. Diese Befunde zeigen, daß durch die langsame Zersetzungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Ausströmgeschwindigkeit durch die Effusionsöffnungen der Gleichgewichtsdampfdruck nicht erreicht wird. Eine quantitative Beziehung kann man aus der Hertzschen Formel (12) gewinnen. Im stationären Zustand ist die sekundlich verdampfende Molekülzahl im Gefäß gleich der durch die Effusionsöffnungen ausströmenden Molekülzahl.

$$(p_{gl.} - p) \cdot F \cdot \alpha \cdot (2\pi R \cdot T \cdot M)^{-1/2} = p \cdot q \cdot (2\pi R \cdot T \cdot M)^{-1/2} \quad (20)$$

Hierin bedeuten $p_{gl.}$ den Gleichgewichtszersetzungsdruck, p den gemessenen Ausströmdruck, F die wirksame Kristalloberfläche im Gefäß, α der "Verdampfungs-" oder "Zersetzungskoeffizient" und q die Summe der Lochquerschnitte.

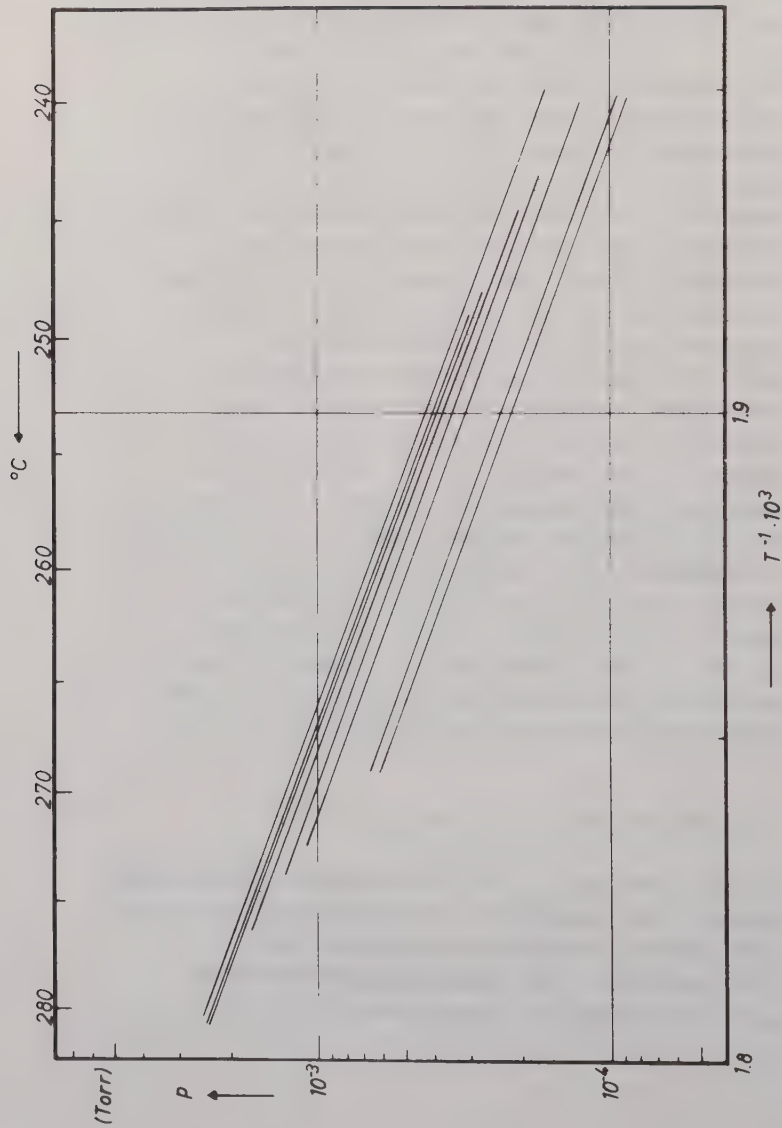


Abb. 10. Gemessene Dampfdrucke der Probe II

Aus Gleichung (20) folgt

$$\frac{1}{p} = \frac{q}{p_{gl.} \cdot F \cdot \alpha} + \frac{1}{p_{gl.}} \quad (21)$$

Trägt man die Kehrwerte der bei gleicher Temperatur, Füllmenge und Korngröße gemessenen Ausströmdampfdrucke gegen die Effusionsquerschnitte auf, so sollten sie auf einer Geraden liegen. Den Gleichgewichtsdampfdruck $p_{gl.}$ erhält man durch Extrapolation dieser Geraden auf den Öffnungsquerschnitt $q = 0$.

Die Konstanten $1/\alpha F p_{gl.}$ und $1/p_{gl.}$ wurden für die einzelnen Isothermen im Abstand von 5 Grad nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und sind in Tabelle 8 aufgeführt. Das Produkt $\alpha \cdot F$ in der 4. und 7. Spalte der Tabelle 8 zeigt einen leichten Temperaturgang.

Tabelle 8. Konstanten der reziproken Dampfdruckisothermen (p in Torr, F und q in mm^2)

C°	Probe I			Probe II		
	$1/\alpha F p_{gl.}$	$1/p_{gl.}$	$\alpha \cdot F$	$1/\alpha F p_{gl.}$	$1/p_{gl.}$	$\alpha \cdot F$
240	2907.11	5598.59	1.93	1059.60	5752.92	5.44
245	2079.76	3855.39	1.86	749.64	4050.39	5.40
250	1481.09	2724.62	1.84	533.83	2871.06	5.38
255	1061.53	1937.43	1.82	382.59	2048.48	5.36
260	764.95	1387.45	1.81	275.90	1470.92	5.34
265	555.46	998.94	1.80	200.16	1062.76	5.31
270	405.38	723.93	1.79	145.90	773.30	5.30
275	297.96	527.33	1.77	107.20	564.80	5.29
280	219.39	386.37	1.76	79.115	415.31	5.25

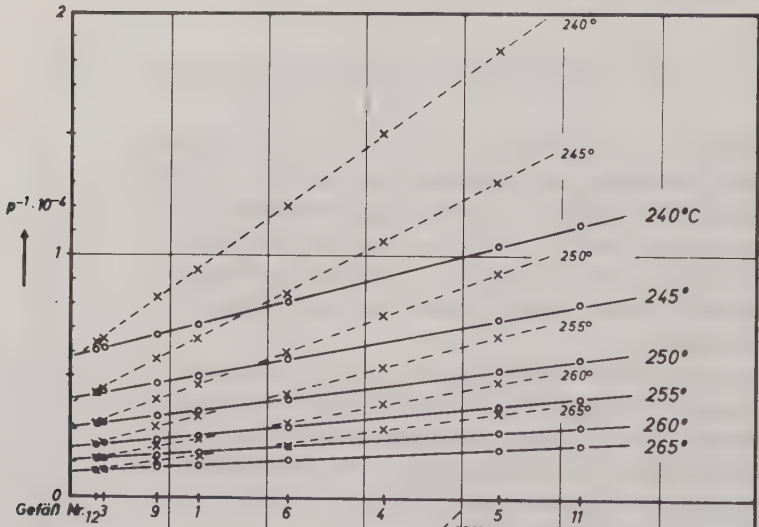
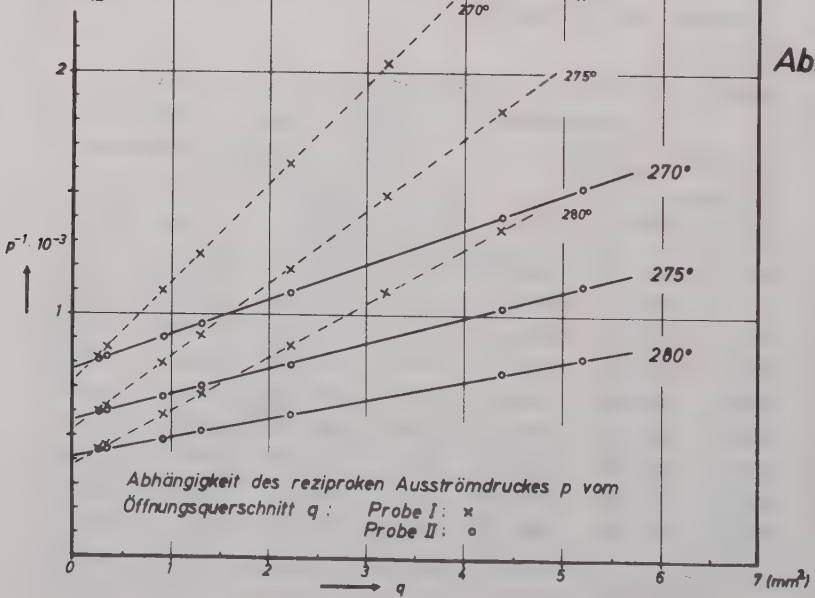


Abb.11



In Abbildung (11) sind im $1/p$ - q -Diagramm die nach Gleichung (21) berechneten Isothermen der Probe I als gestrichelte und die der Probe II als ausgezogene Linien eingezeichnet. Die Isothermen der Probe I zeigen wie erwartet, einen steileren Verlauf. Tabelle 9 gibt die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Gleichgewichtsdampfdrucke für beide Proben wieder.

Tabelle 9 Gleichgewichtsdrucke des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Probe I			Probe II		$\frac{p_{\text{ber.}}^{\text{I}} - p_{\text{ber.}}^{\text{II}} \cdot 100}{p_{\text{ber.}}^{\text{II}}}$
$^{\circ}\text{C}$	$p \cdot 10^3$ extrap.	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	$p \cdot 10^3$ extrap.	$p_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	
240	0.179	0.181	0.174	0.174	+3.60
245	0.259	0.258	0.247	0.247	+4.16
250	0.367	0.365	0.348	0.349	+4.70
255	0.516	0.514	0.488	0.489	+5.24
260	0.721	0.719	0.680	0.680	+5.78
265	1.001	1.000	0.941	0.941	+6.27
270	1.381	1.382	1.293	1.294	+6.81
275	1.896	1.899	1.771	1.769	+7.30
280	2.588	2.593	2.408	2.405	+7.82

Die extrapolierten Gleichgewichtsdrucke der Probe I liegen zwischen 3.6 und 7.8% höher als die Werte für die Probe II obwohl die sich entsprechenden, gemessenen Ausströmdrucke stets niedriger liegen. Die Augustsche Gleichungen für den Gleichgewichtsdampfdruck der Probe I und II lauten:

$$\text{I} \quad \log p = - \frac{8211.5}{T} + 12,259 \quad \text{und} \quad (22)$$

$$\text{II} \quad \log p = - \frac{8089,2}{T} + 12,0052 \quad . \quad (23)$$

wir mittelten die Werte für die Steigung und errechneten über die Beziehung (14) eine Zersetzungswärme von 19,62 kcal/g-Atom Schwefel für die mittlere Molekülgröße $S_{1,9}$ (mit dem S_2 -Molekül gerechnet, ergeben sich 18,64 kcal/g-Atom Schwefel) im Temperaturbereich 510 - 550°K.

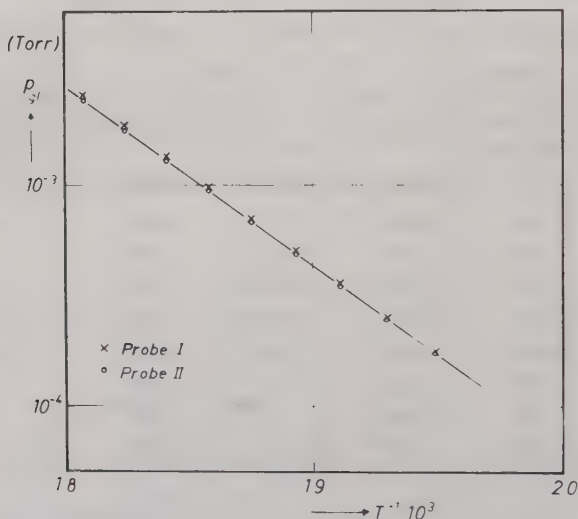


Abb. 12 Gleichgewichtsdampfdruck des Schwefels über Natriumthiosulfat

Ein Vergleich mit thermodynamisch berechneten Werten ist natürlich von großem Interesse. Über die Reaktionsteilnehmer $S_2(\text{Gas})$, $Na_2S_2O_3(\text{fest})$ und $Na_2SO_3(\text{fest})$ liegen in der Literatur einige Messungen der spezifischen Wärmen und der

Standardenthalpien vor, die eine angenäherte Berechnung auf thermodynamischem Wege erlauben sollte.

Die Literaturwerte betragen für

$$\begin{array}{llll}
 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{fest}) \Delta H^0 & = -267 & \text{kcal/Mol}^{13)} \\
 c_p^0 & = 34,9 & \text{cal/Mol} \cdot \text{Grad.}^{13)} \\
 \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{fest}) \Delta H^0 & = -260,6 & \text{kcal/Mol}^{13)} \\
 c_p^0 & = 28,62 & \text{cal/Mol} \cdot \text{Grad.}^{14)} \\
 \text{S}_2(\text{Gas}) \Delta H^0 & = + 30,84 & \text{kcal/Mol}^{15)} \\
 \Delta H^{530^\circ\text{K}} & = + 28,125 & \text{"}^{15)}
 \end{array}$$

Der letzte Wert für 530°K wurde interpoliert. Daraus errechnet sich eine Zersetzungsenthalpie bei 298°K für die Gleichung (1) mit $x = 2$:

$$\Delta H^{298^\circ\text{K}} = - 260,6 + \frac{1}{2} \cdot (30,840) - (-267) = \underline{21,82 \text{ kcal/g-Atom Schwefel}} \quad (24)$$

Nach dem Kirchhoffschen Satz gilt dann für die Zersetzungswärme bei 530°K

$$\Delta H^{530^\circ\text{K}} = \Delta H^{298^\circ\text{K}} + \int_{298}^{530} \left[(c_{p\text{Na}_2\text{SO}_3} - c_{p\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) + \frac{1}{2} c_{p\text{S}_2} \right] \cdot dT \quad (25)$$

Weiter gilt angenähert:

$$\int_{298}^{530} \left(\frac{1}{2} c_{p\text{S}_2} \right) \cdot dT \approx \frac{1}{2} \cdot (\Delta H_{\text{S}_2}^{530^\circ\text{K}} - \Delta H_{\text{S}_2}^{298^\circ\text{K}}) \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H^{530^\circ\text{K}} &\approx 21,82 + (-6,28 \cdot 10^{-3}) \cdot 232 + \frac{1}{2} \cdot (-2,715) \frac{\text{kcal}}{\text{g-Atom S}} \\
 \underline{\underline{\Delta H^{530^\circ\text{K}} &= 19,0 \frac{\text{kcal}}{\text{g-Atom Schwefel}}}} \quad (27)
 \end{aligned}$$

Dies stimmt erstaunlich gut mit den aus unseren Zersetzungs-Dampfdruckkurven errechneten Werten

$$\Delta H_{\text{extrap.}}^{530^{\circ}\text{K}} = 19,62 \text{ (bzw. 18,64)} \frac{\text{kcal}}{\text{g-Atom Schwefel}} \quad (28)$$

überein.

Der gefundene Wert $x = 1,9$ für die mittlere Atomzahl im Schwefelmolekül bei 263°C überrascht nicht. Preuner und Schupp¹⁶⁾ und später Braune¹⁷⁾ berechneten aus Dampfdichtemessungen die Abhängigkeit der Gleichgewichte der verschiedenen Schwefelmoleküle vom Druck und Temperatur. Die ersteren kamen mit den 3 Molekülsorten S_2 , S_6 und S_8 aus, während Braune auch S_4 einführen mußte. Die Versuche zeigten, daß die mittlere Atomzahl im Molekül mit kleiner werdendem Druck gegen zwei geht, allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen. Wir wollen die Gleichgewichtskonstanten auf unsere Versuchsbedingungen extrapolieren und nehmen auf Grund unserer Molekulargewichtsbestimmungen an, daß unser Schwefeldampf praktisch nur aus S_2 -Molekülen besteht:

$$p_{\text{S}_2} \approx p_{\text{gem.}}$$

Es gilt nach den oben genannten Autoren:

$$p_2 + (p_4) + p_6 + p_8 = p_{\text{tot}} \quad (29a)$$

$$2p_2 + (4p_4) + 6p_6 + 8p_8 = x p_{\text{tot}} \quad (29b)$$

Das Gleichgewicht in Spalte 1 der Tabelle 10 spielt hiernach keine Rolle.

Tabelle 10. Für 536,14°K berechnete Gleichgewichtskonstanten

	$2S \rightleftharpoons S_2$ $K_2 = \frac{p_1^2}{p_2}$	$2S_2 \rightleftharpoons S_4$ $K_4 = \frac{p_2^2}{p_4}$	$3S_2 \rightleftharpoons S_6$ $K_6 = \frac{p_2^3}{p_6}$	$4S_2 \rightleftharpoons S_8$ $K_8 = \frac{p_2^4}{p_8}$
Preuner + Schupp	----	----	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
Braune + Mitarb.	----	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Zeise ¹⁸⁾	$3,2 \cdot 10^{-26}$	----	----	----

Wir haben bei 536,14°K die einzelnen Partialdrucke berechnet für

a) $p_2 = 3,17 \cdot 10^{-4}$ Torr

(Dieser Wert entspricht dem mittleren Ausschlag der Messung Nr. 3 aus Tabelle 7)
und

b) $p_2 = p_{gl.} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ Torr

($p_{gl.}$ ist der extrapolierte Gleichgewichtsdampfdruck bei der entsprechenden Temperatur).

	$p_2 \cdot 10^4$	$(p_4 + p_6 + p_8) \cdot 10^4$	$p_4 \cdot 10^4$	$p_6 \cdot 10^4$	$p_8 \cdot 10^4$
	a b	a b	a b	a b	a b
Preuner + Schupp	3,17 8,5	0,049 1,31	--- ---	0,048 1,25	0,001 0,06
Braune + Mitarb.	3,17 8,5	0,090 1,10	0,055 0,40	0,034 0,66	0,001 0,04

Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung $p_2 \approx p_{\text{tot}}$ nur eingeschränkt besteht. Die restlichen Partialdampfdrücke sollten 13 - 15% des Gesamtdampfdruckes ausmachen. Diese Unstimmigkeit kann zum einen daher rühren, daß die Gleichgewichtskonstanten von Freuner und Schupp bzw. Braune aus Dampfdruckmessungen bei etwa 10^4 mal größeren Schwefeldampfdrücken berechnet wurden, als die von uns untersuchten Zersetzungsdrucke betragen, und deshalb hier überbeansprucht werden. Zum anderen erscheint es durchaus möglich, daß sich bei unseren Messungen das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Molekülarten nicht vollständig einstellen konnte.

V. Zusammenfassung

Aus gesättigten wässrigen Lösungen von Natriumthiosulfat wurden durch Ausfällen mit Methanol Natriumthiosulfateinkristalle bei Zimmertemperatur hergestellt. Die Ausströmdrucke des Schwefels über $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Bodenkörpern verschiedener Korngröße wurden zwischen 240 und 280°C in Abhängigkeit von den Öffnungsquerschnitten der Gefäße nach der Effusions-Torsionsmethode gemessen und auf den Gleichgewichtsdampfdruck extrapoliert. Das mittlere Molekulargewicht wurde unter diesen Bedingungen für die Schwefeldampfmoleküle zu 60 ± 20 g/Mol bestimmt. Die Augustsche Gleichung für den Gleichgewichtsdampfdruck wurde aufgestellt:

$$\log p_{gl.} = - 8089.2/T + 12.0052 \quad (24)$$

und aus der gemittelten Steigung der $\log p_{gl.}$ gegen $1/T$ -Kurven wurde die Zersetzungswärme für das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 260°C zu $19 \pm 0,5$ kcal/g-Atom Schwefel berechnet, was mit dem aus den thermodynamischen Standardwerten (Bildungsenthalpien und Molwärmen) für die Reaktion



und dieselbe Temperatur berechneten wert übereinstimmt.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) K. Neumann und D. Buntrock, Z.physik.Chem.N.F.
48 (1966), 290-366
- 2) H.J. Szieleit, Dissertation Giessen 1968
- 3) A. Seibert, Dissertation Giessen 1971
- 4) K. Neumann und E. Völker, Z.physik.Chem.A,
161 (1932) 33
- 5) H. Stahl, Diplomarbeit Giessen 1970
- 6) K. Neumann und H. Wagner, Z.physik.Chem.N.F.
28 (1961), 51
- 7) M. Knudsen, Ann.Physik, 48, (1916), 1113
- 8) H. Mayer, ZS.f.Physik, 58 (1929), 373
- 9) R. Speiser und H.L. Johnston, Tran.Am.Soc.Metals,
42 (1950), 283
- 10) E. Cremer und W. Nitsch, Zeitsch.f.Elektr.Chem.
66 (1962), 697
- 11) A. Kurtenacker und E. Goldbach, Zeitschrift f.
anorgan. und allgem. Chem. 166 (1927), 183
- 12) K. Neumann, Dissertation Berlin 1930
- 13) National Bureau of Standards 500 (1952),
Selected Values of Chemical Thermodynamic
Properties
- 14) Kelley und Moore, J.Am.Soc. 66 (1944), 293
- 15) Janaf (PB 168 370), Thermochemical Tables,
Springfield 1965
- 16) Freuner und Schupp, Z.physik.Chem. 68 (1910), 129
- 17) H. Braune und S.Peter, Z.f.Naturf. 6a (1951),
32-37
- 18) H. Zeise, Z.Elektroch. 46 (1940), 38-41

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus Liebig-Universität Gießen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. K. Neumann, unter dessen Anleitung die Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für die mir gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LEBENS LAUF

Am 21. August 1945, fünf Monate nachdem mein Vater im Krieg gefallen war, wurde ich, Hartwig Erich Stahl, als 3. Kind der Eheleute Valentin und Martha Stahl, geb. Pietsch in Altmorschen geboren.

Seit meiner frühesten Kindheit lebte ich mit meinen Geschwistern bei meinen Großeltern in Kassel, da meine Mutter ihrem erlernten Beruf nachgehen mußte.

1952 wurde ich an der Volksschule Fasanenhof/Kassel aufgenommen.

1955 wechselte ich in die Freie Waldorfschule/Kassel über.

1965 legte ich die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1965 immatrikulierte ich mich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Justus Liebig-Universität Gießen und belegte das Fach Chemie.

Am 20. Juli 1967 bestand ich die Vordiplomprüfung für Chemiker und am 25. März 1970 legte ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Seitdem arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.

Ab Wintersemester 1970 bin ich am Fachbereich 1 eingeschrieben.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Dieckmann, W. Dittmar, P. Ehrlich+, Ewald, Fritz, J. Gosselck, Grunsky, Hanle, R. Hoppe, Horn, Kirsch, F. Kröhnke, Kühnl, H. Müller-Buschbaum, K. Neumann, W. P. Neumann, Ch. Reichardt, A. Scharmann, H. J. Seifert.

FOTO-DRUCK LENZ • 63 Gießen • Riegelpfad 32/Ecke Ludwigstraße
Telefon 0641 - 77449